BEITRÄGE

ZUR

KRYSTALLOGRAPHISCHEN KENNTNISS

DER

ÜBERJODSAUREN UND JODSAUREN SALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT VON

ARTHUR S. EAKLE
AUS ITHAKA, N. J. U. S. A.

LEIPZIG
WILHELM ENGELMANN
1896.

(Separat-Abdruck aus: Zeitschrift f. Krystallogr. u. Mineralogie. XXVI. Bd. Heft 6.)

Einleitung.

Unter den Salzen der Jodsäure und Ueberjodsäure sind bereits früher von verschiedenen Forschern, darunter in erster Linie Marignac, Rammelsberg und Groth, viele gemessen und beschrieben worden. Obschon durch die Arbeiten der genannten Forscher sehr viel zur Aufhellung der Natur dieser Salzgruppe geschehen war, erweiterte der grossartige Fortschritt der krystallographischen Wissenschaft das Arbeitsfeld beständig, so dass immerhin noch Manches zu thun übrig blieb. Die Arbeiten Marignac's bestanden in einer einfachen Messung der Krystalle ohne jedwede optische Untersuchung, so dass Irrthümer in der Bestimmung des Systemes, denen die Krystalle angehörten, unvermeidlich sein mussten, sobald die Messungen nicht verlässlich waren, was z. B. bei zweien der in dieser Abhandlung beschriebenen Salze der Fall war.

Die vorliegende Arbeit enthält eine Beschreibung von fünf überjodsauren und sieben jodsauren Salzen, die ein besonderes Interesse zu bieten schienen. Daran wurde eine Beschreibung von vier weiteren und zu jenen in Beziehung stehenden Salzen, nämlich zwei Nitraten, einem Chlorat und einem Permanganat gereiht. Durch die Krystallisationsversuche wurden an den untersuchten Substanzen viele neue Formen erzielt, bei manchen änderte sich auch der Krystallhabitus. Um zu bestimmen, welcher Symmetrieklasse die Krystalle angehörten, wurden an den meisten Aetzungsversuche angestellt. In der Benennung sämmtlicher Klassen und Formen ist der Verfasser der Physikalischen Krystallographie von Prof. Groth, 3. Auflage 1895, gefolgt. Die Messungen wurden mit einem Fuess'schen Goniometer Nr. 2 vorgenommen.

Die Arbeiten wurden während der Sommer- und Wintermonate 1895 im Mineralogischen Laboratorium der Münchener Universität unter der Leitung Prof. P. Groth's aufgeführt, dem der Verf. für die oft ertheilte, bereitwillige, gütige und werthvolle Hilfe und Anregung zu tiefem Danke verpflichtet ist. Auch Herrn Privatdocent Dr. Weinschenk, Herrn Dr. Staudenmaier, Assistent am genannten Laboratorium, und Herrn Rubenbauer, welcher dem Verf. mehrere von ihm dargestellte Präparate zur Verfügung stellte, drückt der Schreiber für die ihm gewährte Unterstützung hiemit seinen Dank aus.

Es sollen zunächst die allgemeinen Erfahrungen, welche bei den Krystallisationsversuchen dieser Gruppe von Salzen gemacht wurden, besprochen und dann die Resultate der Krystalluntersuchung der einzelnen Substanzen mitgetheilt werden.

Das Wachsthum der Krystalle.

Bei vielen Salzen ist es beim Umkrystallisiren wegen der mannigfachen, das molekulare Wachsthum der Krystalle beeinflussenden Zustände nicht selten äusserst schwierig, eine genaue Wiederholung des Krystallhabitus und der Formencombination zu erhalten. Dies trifft besonders bei jenen Salzen zu, die, wie das wasserhaltige Natriumperjodat und das wasserhaltige Doppelsalz von Jodnatrium und jodsaurem Natrium, leicht in Wasser löslich sind. Es ist nur eine geringe Aenderung im Grade des Wachsthums oder in der Temperatur oder der Zusatz eines anderen Salzes erforderlich, um an solchen Krystallen verschiedenartige Formen entstehen zu lassen, während andererseits bei Salzen, die schwerer in Wasser löslich sind, nur eine grössere Veränderung in den Bedingungen die gleichen Ergebnisse ermöglicht. Wir finden daher, dass die Krystalle bei einer Krystallisation aus einer wässerigen Lösung im ersteren Falle gewöhnlich einen grösseren Reichthum an Formen aufweisen als im letzteren.

Ist der Wechsel nicht zu stark, so zeigt sich die Wirkung abwechselnder Veränderungen der Temperatur auf die Krystalle durch das Entstehen neuer Formen. Derartige Formen sind oft gerundet, die Flächen in der Regel geätzt; doch können auch schöne Flächen auf diesem Wege entstehen. Steigt die Temperatur, so wird die Lösung weniger gesättigt und zeigt eine geringe auflösende Wirkung auf den Krystall, besonders an den Kanten und den Ansatzstellen möglicher Flächen, die beim Heruntergehen der Temperatur durch erneuertes Wachsthum des Krystalles eine weitere Ausbildung erfahren.

Meist zeigte sich, dass bei rascher Verdunstung concentrirter Lösung, d. h. bei übermässig beschleunigter Krystallisation, die so entstandenen Krystalle wenig flächenreich, gewöhnlich sehr unvollkommen ausgebildet

und oft Zwillinge waren. Wurde einer solchen Lösung ein anderes Salz zugesetzt, so vermochte die Anwesenheit dieses Salzes die Krystallisation derart zu beeinflussen, dass trotz des schnellen Wachsthums schöne Krystalle entstanden. Ein deutliches Beispiel liefert das wasserhaltige Natriumperjodat, wenn wir es unter Anwesenheit oder ohne die Anwesenheit von salpetersaurem Natrium in der Lösung auskrystallisiren lassen. Im letzteren Falle ist das Zustandekommen schöner Krystalle an sehr langsames Wachsthum geknüpft, während die Lösung nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von salpetersaurem Natrium schon in vierundzwanzig Stunden prächtige, grosse Krystalle liefert.

Ein aus einer Ammoniaklösung auskrystallisirtes Salz kann wegen der neben der Verdunstung des Ammoniaks einhergehenden beständigen Veränderung in dem Zustande der Lösung in successiven Perioden des Krystallisationsprocesses eine bedeutende Verschiedenheit im Krystallhabitus zeigen. Ammoniumperjodat krystallisirt in der wasserhaltigen Form, wenn die Lösung einen Ueberschuss an Ammoniak enthält. Die Krystalle dieses Salzes bestehen hauptsächlich aus einer Combination des Rhomboëders mit der Basis. War ein grosser Ueberschuss an Ammoniak in der Lösung vorhanden, so war der Krystallhabitus stets tafelartig nach einer Rhomboëderfläche. Bei fortschreitender Verdunstung des Ammoniaks wurde die Form der Krystalle weniger tafelartig und näherte sich mehr einer rhomboëdrischen Gestalt. Eine weitere Abnahme des Ammoniaks hatte eine Vergrösserung der Basis zur Folge, so dass der Habitus tafelartig nach der Basis wurde. Bei fortgesetzter Krystallisation bildet sich die wasserfreie tetragonale Form des gleichen Salzes.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf den Krystallhabitus.

Die meisten der in dieser Abhandlung beschriebenen Salze wurden bei Temperaturen zwischen 10° C. und 75° C. krystallisirt. Dieser Temperaturunterschied genügte bei einigen Salzen vollauf zur Erzeugung von Veränderungen im Habitus der Krystalle, ohne jedoch die Substanzen in eine andere, dimorphe Modification überzuführen.

Bei der Anwendung höherer, als gewöhnlicher Temperatur wurde die Krystallisation auf einem von unten durch eine Reihe kleiner Gasbrenner erhitzten grossen Sandbade vorgenommen. Der durchheizte Sand verhinderte einen schnellen Wechsel der Temperatur, wenn die durch das Gas erzeugte Wärme Schwankungen zeigte; hierdurch gelang es, eine nach Wunsch regulirbare und ziemlich beständige Temperatur auf unbestimmte Zeit hinaus zu erhalten. Die Krystallisationen wurden in Kölbchen vorgenommen, deren Oeffnungen den Grad der Verdunstung regelten. Diese Methode des Wachsthums der Krystalle ermöglichte die Ausscheidung

prächtiger, messbarer Krystalle, die nicht selten, besonders bei den schwer in Wasser löslichen Salzen, schöner waren, als die aus kalten Lösungen gewonnenen.

Jodsaures Kalium zeigte bei der Zunahme der Temperatur bemerkenswerthe Veränderung im Krystallhabitus. Dieses Salz ist schwerlöslich in Wasser, und bei niedrigerer Temperatur ist die Bildung von Krystallen an ein langsames Wachsthum über Schwefelsäure gebunden. Bei 10° C. krystallisirte das Salz in vollkommenen Würfeln; es war keine andere Form, als die des Hexaëders vertreten. Bei 20° C. bestand die Hauptmenge der Krystalle aus Würfeln, doch befanden sich einige darunter, deren Kanten durch das Dodekaëder abgestumpft waren. Bei 35° C. stellten die Krystalle eine Verbindung des Dodekaëders mit dem Hexaëder dar, wobei das erstere überwog. Bei 70° C. war die Form des Hexaëders gänzlich verschwunden; die Krystalle waren sämmtlich einfache Dodekaëder. Es fand somit infolge einer Zunahme der Temperatur ein Wechsel im Habitus vom einfachen Hexaëder zum einfachen Dodekaëder statt.

Auch Krystalle von jodsaurem Ammonium zeigten sich der Einwirkung höherer Temperatur zugänglich. Bei 10° und 20° C. schied sich dieses Salz in der Form langer, prismatischer Individuen von milchweisser Farbe aus, die dem rhombischen Systeme angehörten, aber ein vollkommen tetragonales Aussehen hatten. Den Abschluss der Prismen bildeten hauptsächlich die Basis und Makrodomen. Bei 70° C. bildeten sich gegenseitig durchdringende, würfelähnliche Formen von bläulichweisser Farbe. Diese bestanden aus einem kurzen Prisma, das durch die Basis beiderseits abgeschlossen war, deren Flächen von gleicher Grösse wie die prismatischen Flächen waren, so dass die Zugehörigkeit zum rhombischen Systeme nur auf optischem Wege erkannt werden konnte.

Jodsaures Rubidium ist mit dem Kalisalz isomorph und krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in Form von Würfeln. Bei 70° C. bestand die Mehrzahl der Krystalle aus Würfeln, die Kanten einiger waren jedoch durch das Dodekaëder abgestumpft.

Jodsaures Silber lieferte bei höherer Temperatur bedeutend schönere und bessere Krystalle als bei gewöhnlicher; der Habitus blieb aber im Wesentlichen derselbe.

Aus Lösungen wasserhaltiger Salze wurden keine gut entwickelten Krystalle erhalten, oder es entstanden solche des wasserfreien Salzes.

Ueberjodsaures Ammonium scheidet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung des Salzes, die nur wenig freies Ammoniak enthält, in wasserfreien, tetragonalen Krystallen aus. Bessere Krystalle wurden aber durch langsames Wachsthum bei 40° C. erhalten. Die bei dieser Temperatur gebildeten Krystalle waren bedeutend grösser und

liessen gute Messungen zu. Infolge einer geringen Entweichung von Ammoniak entstanden gleichzeitig mit denen des überjodsauren Salzes Krystalle von jodsaurem Ammonium.

Die Krystallisation von überjodsaurem Natrium bei 40° C. lieferte prachtvolle, grosse, tetragonale Krystalle, die mit dem Ammoniumsalz isomorph waren. Bei gewöhnlicher Temperatur gelang nur die Bildung der wasserhaltigen Form.

Ueber den Einfluss des salpetersauren Natriums auf die Krystalle von überjodsaurem Natrium.

Von Rammelsberg[1]) wurden im J. 1855 zwei Combinationen des Salzes beschrieben, welche sich dadurch unterscheiden, dass einmal die primäre trigonale Pyramide (vergl. Fig. 1), das andere Mal die spitzere mit zweifacher Hauptaxe vorherrscht (vergl. Fig. 6).

Ich erhielt aus einer Lösung, welche viele Krystalle des ersten Habitus geliefert hatte, bei fortschreitender Krystallisation solche des zweiten Typus. Bei vielen dieser letzteren Krystalle trat auch die positive Basis auf, die keinem der Krystalle des flacheren Typus zukam. Da das Salz aus einer salpetersauren Lösung krystallisirt wurde, rührte der steilere Typus der Krystalle offenbar von der Anwesenheit eines Ueberschusses von salpetersaurem Natrium her. Die relative Menge des letzteren zu der des überjodsauren Natriums nahm im Verhältniss der Ausscheidung der Krystalle des letzteren aus der Lösung beständig zu, bis der Punkt erreicht wurde, wo der Ueberschuss an salpetersaurem Natrium hinreichte, die Veränderung zu verursachen. Wurde das Salz wieder in Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht, so wies es stets den Habitus des flachpyramidalen Typus auf. Successive Zusätze von salpetersaurem Natrium bewirkten keine wesentliche Aenderung im Habitus, bis der Betrag an $NaNO_3$ sich auf ungefähr das Sechsfache der Natriumperjodatmenge belief, worauf die Grösse der Flächen der negativen Pyramide gleich derjenigen der positiven wurde, und die Basis einen vollkommen hexagonalen Umriss annahm. Darauf wurden der Lösung mehrere Gramm Krystalle entnommen; der Rest wurde aufgelöst und wieder krystallisirt und lieferte dieses Mal Krystalle, welche ganz dem steilen Typus angehörten. Dem Wachsthume dieser Krystalle folgte sehr bald das gleichzeitige Wachsthum von Krystallen von $NaNO_3$. Wie vorhin erwähnt, hatte die Anwesenheit von $NaNO_3$ die Bildung von beträchtlich schöneren Krystallen zur Folge.

Vielleicht noch auffallender als der eben beschriebene ist der Einfluss, welchen ein Zusatz von $NaNO_3$ auf die Ausscheidung der beiden Arten

---

1) Krystallogr. Chemie 1855, S. 148.

enantiomorpher Krystalle von Natriumperjodat ausübt. Bekanntlich entstehen, wenn ein Salz, das Circularpolarisation besitzt, krystallisirt, rechts- und linksdrehende Krystalle in ungefähr gleicher Anzahl. Ist die Lösung eine normale, so lässt sich kein nennenswerthes Ueberwiegen der einen oder anderen Art constatiren. Natriumperjodat zeigt Circularpolarisation. Wird es in Wasser aufgelöst und auskrystallisirt, so zeigt eine Untersuchung der Krystalle, dass sie aus rechts- und linksdrehenden Individuen bestehen, und dass jede Art in annähernd gleicher Zahl vertreten ist. Andererseits bestand der steilere Typus dieser Krystalle, der, wie wir gesehen haben, auf die Anwesenheit von $NaNO_3$ zurückzuführen ist, fast ausschliesslich aus linksdrehenden. Wiederholungen des Krystallisationsvorganges führten stets zu dem gleichen Ergebnisse. Darauf wurden die Krystalle nacheinander untersucht und verglichen, welche sich successive unter dem Einflusse verschiedener Zusatzmengen in der Lösung gebildet hatten. Die Untersuchung ergab, dass trotz der anfänglichen Gleichheit der Krystallform die Zahl der linksdrehenden Krystalle im Verhältnisse zu der der rechtsdrehenden im gleichen Maasse zugenommen hatte, wie der Zusatz von $NaNO_3$. Als die Krystallform bei einem mitteren Typus angelangt war, bei welchem die positiven und negativen Pyramidenflächen fast gleichmässig ausgebildet waren, war unter vierzig oder mehr Krystallen, die untersucht wurden, das Verhältniss der linksdrehenden zu den rechtsdrehenden wie vier zu eins. Die folgende Krystallisation, bei welcher der steilere Typus hervorgebracht wurde, ergab ein sehr spärliches Vorhandensein der rechtsdrehenden Art.

Diese Versuche bewiesen, dass das $NaNO_3$ nicht nur den Krystallhabitus beeinflusste, sondern auch auf die Drehungsrichtung einen entschiedenen Einfluss hatte. Dass ein Salz den Aufbau eines Krystalles in dieser Weise beeinflussen und mitbestimmen kann, ist sehr wohl möglich, obgleich der Grund dieser Erscheinung nicht leicht zu erklären ist. Angenommen, wir hätten einen doppelten, entgegengesetzten, schraubenförmigen Aufbau, einen rechts- und einen linksdrehenden, so werden die Moleküle, falls in der Lösung nichts vorhanden ist, was eine normale Anlagerung der Moleküle stört, sich derart vertheilen, dass beide Arten des Aufbaues gleichzeitig vor sich gehen, besonders wenn die Lösung selbst sich inactiv verhält, was bei Natriumperjodat der Fall ist. Wird nun einer solchen Lösung ein anderes Salz zugesetzt, welches die normale Vertheilung der Moleküle so weit stört, dass sich der Krystallhabitus ändert, so ist es ganz leicht denkbar, dass dasselbe auch auf die molekulare Anlagerung in der Richtung einer einseitigen Wendung des Aufbaues einen Einfluss ausübt. Dies hat bei den vorhin erwähnten Krystallen unzweifelhaft stattgefunden. Ob sich diese Richtung nach rechts oder links wendet, muss von dem Salz abhängen, das der Lösung der circularpolarisirenden Substanz zugesetzt wird.

Ueber den Einfluss von chromsaurem Calcium auf die Krystallisation des jodsauren Calciums.

Nach Senarmont und Rammelsberg scheidet sich jodsaurer Kalk aus Wasser oder Salpetersäure in der Form von langen, prismatischen, dem rhombischen System angehörigen Krystallen aus. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit einer kleinen Menge chromsauren Calciums, so entsteht eine dimorphe Form. Die so gewonnenen Krystalle sind kurzprismatische, hemimorphe Individuen und in Bezug auf den Habitus und die Winkel durchaus verschieden, wenngleich sie noch zum rhombischen Systeme gehören. Eine chemische Analyse zeigt, dass sie dieselbe Zusammensetzung, wie das erste Calciumsalz, nämlich $CaJ_2O_6 + 6H_2O$, besitzen.

Isomorphe Mischungen.

Mischung von jodsaurem Ammonium mit jodsaurem Kalium. Diese beiden Salze sind analog zusammengesetzt, krystallisiren aber in zwei verschiedenen Systemen, indem sich ersteres in Prismen des rhombischen, letzteres in Würfeln des regulären Systems ausscheidet. Da die Wahrscheinlichkeit isodimorpher Beziehungen zwischen den beiden Salzen sehr gross war, wurden zur Erbringung des Beweises Mischungen derselben krystallisirt.

Die erste Mischung bestand aus fünf Theilen NH_4JO_3 zu einem Theile KJO_3; die Krystallisation wurde bei ungefähr 45° C. vorgenommen. Die ausgeschiedenen Krystalle entsprachen der Form nach den bei der gleichen Temperatur gewonnenen des reinen NH_4JO_3. Die qualitative Analyse eines kleinen einheitlichen Krystalles ergab, dass sich, obgleich das NH_4JO_3 stark überwog, eine merkliche Menge von KJO_3 vorfand.

Darauf wurde eine Mischung aus fünf Theilen KJO_3 und einem Theile NH_4JO_3 hergestellt, bei der gleichen Temperatur krystallisirt. Die abgesetzten Krystalle waren Würfel. Dieselben wurden erhitzt und explodirten dabei gewaltsam. Eine Analyse wies die Anwesenheit einer grossen Menge Ammoniak nach, die viel zu beträchtlich war, um etwaiger eingeschlossener Mutterlauge zugeschrieben werden zu können, während die Krystalle selbst der Hauptsache nach aus KJO_3 bestanden. Diese beiden Versuche genügten zur Constatirung der Thatsache, dass die beiden Salze dimorphe Formen besitzen.

Mischungen von jodsaurem Ammonium mit jodsaurem Natrium. Diese beiden, ebenfalls wasserfreien Salze krystallisiren rhombisch mit sehr ähnlichem Axenverhältniss. Da der Nachweis isomorpher Beziehungen zwischen Ammonium- und Natriumsalzen stets einigen Schwierigkeiten begegnet, so wurden Versuche angestellt, isomorphe Mischungen

dieser beiden Salze darzustellen. Dieselben wurden in dem Verhältniss 3 Gewichtsth. JO_3NH_4 : 1 Gewichtsth. JO_3Na gemischt und die Lösung bei 70° zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle zeigten die würfelähnliche Combination {110}, {001}, wie sie für das Ammoniumsalz charakteristisch ist, und enthielten eine bedeutende Menge Natrium neben Ammonium.

Mischungen von jodsaurem Silber mit salpetersaurem Silber. Die Aehnlichkeit zwischen den Axenverhältnissen dieser beiden Salze deutete darauf hin, dass sie isomorph sind; es wurden daher Mischungen hergestellt. Die erste derselben bestand aus fünf Theilen $AgJO_3$ zu einem Theile $AgNO_3$; die Krystallisation wurde bei 70° C. vorgenommen. Die erhaltenen Krystalle besassen den Habitus und die Winkel des jodsauren Silbers, aber eine mit einem kleinen einheitlichen Krystall unternommene Probe, durch Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, zeigte die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge Salpetersäure. In der zweiten Mischung war das Verhältniss der beiden Salze das umgekehrte. Die dabei gewonnenen Krystalle waren ähnlich den vorigen, doch zeigte eine Probe die Anwesenheit einer im Verhältnisse zur Jodsäure überwiegenden Menge von Salpetersäure.

Mischungen von überjodsaurem Ammonium und Natrium. Diese beiden Salze scheiden sich in der Form von tetragonalen Doppelpyramiden aus; dem Krystallhabitus nach sind sie identisch; in Bezug auf die Verhältnisse ihrer Axen und den optischen Charakter herrscht vollkommene Uebereinstimmung, so dass ihre Isomorphie ebenso wahrscheinlich erschien, wie diejenige der entsprechenden jodsauren Salze (s. oben). Es wurde dies jedoch auch hier durch die Darstellung von Mischkrystallen bewiesen. Die erste Mischung hatte vier Theile NH_4JO_4 zu zwei Theilen $NaJO_4$ und krystallisirte bei 45° C. Die Analyse der Krystalle ergab eine beträchtliche Menge von $NaJO_4$. Die nächste Lösung enthielt fünf Theile $NaJO_4$ zu einem Theile NH_4JO_4. Die daraus hervorgehenden, grösstentheils aus Natriumperjodat bestehenden Krystalle explodirten unter der Einwirkung von Hitze mit grosser Gewalt, wodurch die Anwesenheit nicht unbeträchtlicher Mengen Ammoniak constatirt war. Da diese Versuche zur Feststellung der Thatsache, dass die beiden Salze in isomorphen Beziehungen zu einander stehen, vollauf genügten, wurde von einer Weiterführung der Experimente Abstand genommen.

Pyroëlektricität.

Nicht bloss in verticaler Richtung, sondern auch in den im trigonalen Habitus hervortretenden Richtungen der übrigen drei Axen tragen die Krystalle von Natriumperjodat ganz deutlich polaren Charakter; folglich dürfte auch die Annahme, dass sie mit vier Elektricitätsaxen ausgestattet

sind, gerechtfertigt sein. Die gewöhnliche Kundt'sche Methode, durch Bestäubung mit Schwefel und Mennige den Beweis hierfür zu erbringen, begegnet der leichten Zersetzlichkeit in trockener Luft wegen ausserordentlichen Schwierigkeiten. Eine Erhitzung bis zu 30° C. hatte schon vollständige Zersetzung zu einem weissen Pulver zur Folge; es musste daher der Versuch nothgedrungen im Kalten unternommen werden. Vorversuche, welche mit Boracitkrystallen angestellt wurden, zeigten, dass wenn diese aus einer Temperatur von + 20° C. in eine Metalldose, welche von einer Kältemischung von ca. — 40° C. Temperatur umgeben war, gebracht und sofort bestäubt wurden, kaum eine so deutliche Vertheilung aufwiesen, als wenn sie von + 50° bis + 20° C., also nur halb so stark abgekühlt worden waren. Es scheint demnach ein Beschlagen mit Feuchtigkeit eine beträchtliche Ableitung der Elektricität zu bewirken. Hierauf wurden einige der vollkommensten Krystalle von Natriumperjodat in derselben Weise untersucht, jedoch konnten keinerlei auf elektrische Einwirkung deutende Anzeichen constatirt werden, woraus zu entnehmen ist, dass die Stärke der Pyroëlektricität dieser Krystalle etwas geringer als diejenige von Boracit ist. Schliesslich wurde flüssige Kohlensäure benützt. Das gefrorene Material wurde um die Dose herum geschichtet und entwickelte eine Kälte, die hätte hinreichen müssen, um eine starke Elektricität zu erzeugen. Die Krystalle von Boracit und Natriumperjodat zeigten nicht die allergeringste Trennung der Pulver nach der Bestäubung. Zur Absorbirung etwa vorhandener Feuchtigkeit wurde Phosphorsäure in die Dose gebracht, jedoch ohne Erfolg. Zur Erklärung des Ausbleibens der elektrischen Erscheinungen lassen sich zwei Gründe anführen. Erstens: es konnte sich infolge der Versetzung aus einer warmen in eine intensiv kalte Temperatur sofort ein Feuchtigkeitsüberzug um den Krystall gebildet haben, gerade wie beim Uebertritt von der Kälte in die Wärme. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich ein derartiger Feuchtigkeitsbelag um den Krystall gelegt haben mag, doch dürfte derselbe schwerlich genügt haben, die ganze Elektricität zu neutralisiren. Boracit zeigte nach einer Erwärmung bis zu 30° C. und nachheriger schneller Ueberführung in eine Kälte von — 20° C. elektrische Erscheinungen. Weitaus einleuchtender ist jedoch der zweite Grund. Es fand nämlich während der Entfernung des Dosendeckels eine Vermischung der kalten Luft innerhalb der Dose und der warmen Luft ausserhalb derselben statt, wodurch sofortige Feuchtigkeitsbildung und nach der Bestäubung mit dem Pulver warme und kalte feuchte Luftströmungen veranlasst wurden. Infolge dessen wurden die Pulvertheilchen, ehe sie die Krystalle erreichten, ihrer Reibungselektricität beraubt und die Attractionserscheinungen mussten ausbleiben. Zu den Fällen, wo Boracit dennoch solche aufwies, reichte die Luft des Zimmers und der Dose nicht zur Bildung einer Feuchtigkeit aus, die im Stande gewesen wäre, die elektrische Spannung des Pulvers vollständig zu

neutralisiren; dass eine theilweise Neutralisirung aber dennoch stattgefunden hatte, bewiesen die schwachen Wirkungen, die erzielt wurden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die negativen Ergebnisse auf beide Ursachen zurückzuführen sind.

Erst nach Beendigung vorstehender Versuche erhielt ich Kenntniss von einer kürzlich in den Abhandlungen der königl. sächsischen Gesellschaft der Wissensch. erschienenen Untersuchung von Hankel und Lindenberg. Während die Krystalle des Salzes in freier Luft schon bei 30° C. verwittern, gelang es diesen Forschern, dieselben in Kupferfeilicht eingehüllt ohne Veränderung bis auf 60° C. zu erhitzen. Beim Abkühlen wurde die kleine obere Basis negativ und die grosse untere Basis positiv elektrisch. Die grösseren oberen Flächen der negativen trigonalen Pyramide $\{11\bar{1}\}$ (e Fig. 6) wurden positiv elektrisch, während die kleineren unteren Flächen ε negagative Elektricität annahmen. Die Krystalle besitzen also in der That die erwarteten vier elektrischen Axen.

Resultate der Aetzmethode.

Gewöhnlich waren die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Krystalle mehr oder weniger in Wasser oder Alkohol löslich und es liessen sich daher in der Regel durch Eintauchen der Krystalle in das eine oder andere dieser Lösungsmittel oder eine Mischung beider gute Aetzfiguren erzeugen. Waren die Krystalle nicht zu leicht in dem einen oder anderen Mittel löslich, so konnte dieser Weg eingeschlagen werden; bei einigen traf diese Voraussetzung jedoch nicht zu, indem selbst die rascheste Anwendung und Trocknung matte Flächen und abgerundete Aetzformen entstehen liess. In solchen Fällen wurden die schönsten Resultate durch ein Verfahren erzielt, das auch bei schwerer löslichen Krystallen, die künstlich aus Lösungen ausgeschieden werden, anwendbar ist, wonach man die Lösung selbst als ein Aetzmittel auf die in ihr befindlichen Krystalle wirken lässt.

Dies wurde entweder durch eine geringe Verdünnung der Lösung oder einen Wechsel in der Temperatur erreicht; letzterer lieferte jedoch die weitaus günstigsten Ergebnisse. Wurde eine Lösung, die schön geformte Krystalle enthielt, in einen Raum gestellt, dessen Temperatur um einige Grad höher war (in der Regel genügte ein Unterschied von 3°–5° C.), so entfaltete sie nach einer kürzeren oder längeren Zeitdauer eine schwach auflösende Wirkung auf die Krystallflächen und erzeugte gut ausgebildete Aetzfiguren, die besonders bei abwechselnder Zu- und Abnahme der Temperatur auffallend schön waren.

Natriumperjodat, $NaJO_4 + 3H_2O$.

Trigonal pyramidal.

Durch langsames Verdampfen einer anfangs verdünnten Lösung dieses Salzes lassen sich prachtvolle Einzelkrystalle gewinnen, die von fast idealer Form und Ausbildung sind. Geht die Krystallisation zu rasch vor sich, so wachsen die Krystalle gewöhnlich in der Form von Büscheln und Zwillingsgebilden mit unvollkommen ausgebildeten Flächen.

Die Krystalle sind farblos und durchsichtig, werden aber allmählich in trockener Luft trübe und weiss unter Verlust ihres Krystallwassers. Ihren ausgesprochen hemimorphen Charakter erwähnt zuerst Rammelsberg[1]), dem jedoch ihr tetartoëdrischer Charakter verborgen blieb. Der letztere wurde später durch Groth[2]) nachgewiesen, der die Beziehungen zwischen der Lage der Pyramiden dritter Art und der Polarisationsdrehung feststellte.

Wie bereits S. 562 bemerkt wurde, kommt bei diesen Krystallen je nach der relativen Menge salpetersauren Natriums in der Mutterlauge ein zweifacher Habitus vor. An dem einen überwiegt die positive trigonale Pyramide $\{100\}$, während am anderen die negative Pyramide $\{11\bar{1}\}$ vorherrscht: es entsteht also hierdurch ein flacherer bezw. steilerer Habitus. Die flacheren Krystalle bestehen im Wesentlichen aus einer breiten negativen Basis $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, drei gleich breiten Flächen der positiven trigonalen Pyramide erster Art $r = \{100\}$ und drei kleineren Flächen der negativen Pyramide erster Art $e = \{11\bar{1}\}$ (Fig. 1). Je mehr die Form $\{11\bar{1}\}$ im Verhältniss zu der Zunahme des salpetersauren Natriums vorherrschend wird, desto schmaler wird die Form $\{100\}$, bis schliesslich der steilere Habitus entsteht.

Fig. 1.

Die Temperaturen, bei denen die Krystallisationen vorgenommen wurden, variirten zwischen 10° und 30° C. Ueberstieg die Temperatur 30° C., so wurden die ausgeschiedenen Krystalle wasserfrei und tetragonal. Bei 10° C. entstand die gewöhnliche Combination Fig. 1, zuweilen mit einer positiven trigonalen Pyramide dritter Art $t = \{83\bar{1}\}$ (Fig. 2). Die Flächen der letzteren Form waren klein und ohne Ausnahme gerundet, so dass gute Messungen nicht angestellt werden konnten. Kam dieselbe als linke Pyramide vor, so waren die Krystalle linksdrehend; häufiger jedoch trat dieselbe als rechte positive Pyramide auf; in diesem Falle waren die Krystalle

Fig. 2.

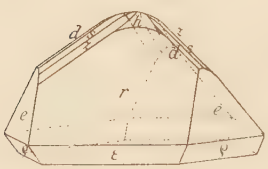
1) Krystallogr. Chemie 1855, S. 148.

2) Pogg. Ann. **137**, 436.

rechtsdrehend. Diese Krystalle zeigen also die gleiche gesetzmässige Beziehung zwischen dem Sinn der Drehung und dem Auftreten der enantiomorphen Formen, wie diejenigen, welche die von Groth untersuchten Krystalle darboten.

Die schönsten Krystalle wurden bei einer Temperatur von ungefähr 18° C. erzeugt. Die Temperatur schwankte einigermassen, jedoch ist vielleicht diesem Umstande die reichere Formencombination zuzuschreiben. Die Krystalle wiesen ausser sämmtlichen vorhin genannten mehrere sehr seltene Formen auf. Ausser den Hauptformen $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{100\}$ und $\{11\bar{1}\}$ fanden sich noch folgende vor: eine negative trigonale Pyramide erster Art $d = \{110\}$, ein rechtes trigonales Prisma zweiter Art $a = \{10\bar{1}\}$, eine linke trigonale Pyramide zweiter Art $s = \{201\}$, eine linke positive trigonale Pyramide dritter Art $z = \{801\}$, eine linke trigonale Pyramide zweiter Art $v = \{1\bar{3}\bar{1}\}$, die positive Pyramide dritter Art $t = \{83\bar{1}\}$ und eine rechte trigonale Pyramide erster Art $h = \{211\}$. Die Kanten der Hauptpyramide waren gewöhnlich, in Folge der Anwesenheit der beiden mangelhaft ausgebildeten schmalen Formen $\{110\}$ und $\{201\}$, abgerundet. Erhöht wurde das abgerundete Aussehen der Kante bei einigen Krystallen noch durch die Gegenwart von unvollkommenen Flächen der flachen Pyramide $z = \{801\}$. Die Spitzen der meisten Krystalle sind abgerundet, anscheinend in Folge des unvollständigen Wachsthums einer flachen Pyramide von derselben Art, wie die Hauptpyramide. Eine ungefähre Messung ergab als nächste Indices für diese Form $\{211\}$. Diese Combination wird durch Fig. 3 veranschaulicht. Prof. Groth bestimmte eine zweifelhafte Form, die in der gleichen Zone und zwischen $\{110\}$ und $\{201\}$ lag und mit $\{110\}$ einen Winkel von bloss 7° bildete, zu $\{504\}$. Er hatte auch eine negative Pyramide dritter Art $\{85\bar{1}\}$ gefunden. Die Formen $\{201\}$ und $\{801\}$ kommen bald als rechte, bald als linke Formen vor und stimmen in dem einen wie in dem anderen Falle mit der Drehungsrichtung überein. Die Form $\{10\bar{1}\}$ tritt nur als rechtes Prisma auf und die Krystalle sollten rechtsdrehend sein; doch sind sie linksdrehend, eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, dass die Lage der tetartoëdrischen Formen an Krystallen mit Circularpolarisation den Charakter der Drehung anzeigt.

Fig. 3.



Ausnahmen von dieser Regel sind besonders beim Quarz beobachtet worden. Die bei diesem Mineral hervortretende scheinbare Nichtübereinstimmung zwischen Form und Drehung ist entweder der Thatsache zuzuschreiben, dass ein Krystall dieser Art ein Zwilling ist, der sich aus zwei Krystallen, einem rechts- und einem linksdrehenden, zusammensetzt, deren Zwillingsebene eine Fläche eines Prismas zweiter Art ist, oder dieselbe wird durch die Zusammensetzung aus sehr dünnen Lamellen von rechts-

und linksdrehender Substanz erklärt. Weiter hat Molengraff[1]) in seinen Studien über Quarz gezeigt, dass die eine anormale Lage aufweisenden Formen an Quarzkrystallen, die in keiner Weise Zwillingsgebilde sind, nicht als wahre Formen aufzufassen sind, sondern erst nachträglich durch Aetzung hervorgebracht wurden. Die Flächen derartiger Formen sind an »ihrer gerundeten, wulstigen oder matten Oberflächenbeschaffenheit und ihrer nicht gesetzmässigen oder inconstanten Lage« kenntlich.

Die Form $\{10\bar{1}\}$ des Natriumperjodats kommt regelmässig dreimal rings um den Krystall vor und die Flächen, die glänzend und glatt sind, zeigen keinerlei Andeutung, dass sie durch Aetzung entstanden sind. Auch eine Messung des Betrages der Drehung für Natriumlicht stimmte mit derjenigen überein, die Prof. Groth früher als Normaldrehung für diese Krystalle bestimmt hatte. Dem könnte nicht so sein, wenn die Krystalle aus Zwillingslamellen zusammengesetzt wären.

An der unteren Hälfte dieser Krystalle kommt auch eine linke trigonale Pyramide zweiter Art $v = \{1\bar{3}\bar{1}\}$ vor (Fig. 4). Die Flächen sind jedoch gerundet und nicht so vollkommen, wie diejenigen des Prismas. Diese Form ist unter den zum steileren Habitus gehörigen Krystallen nicht selten.

Fig. 4.

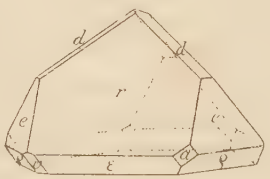
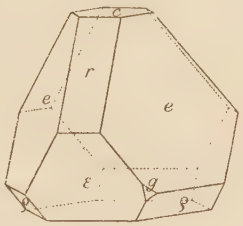


Fig. 5.



An der unteren Hälfte eines linksdrehenden Krystalles mit steilerem Habitus wurde eine Fläche einer rechten positiven trigonalen Pyramide dritter Art g (Fig. 5) beobachtet. Scheinbar ist es eine wahre Fläche; dieselbe ist glatt und die Messungen ergeben, dass ihr das einfache Zeichen $\{10\bar{2}\}$ angehört. Da es eine sehr kleine, dreieckige Fläche ist, so kann dieselbe durch Aetzung entstanden sein, wenngleich an dem Krystall kein Hinweis darauf vorhanden ist. Da die Erscheinung nur an einem einzigen Krystalle beobachtet wurde, und bloss eine Fläche vorhanden ist, so mögen Zweifel bestehen, ob es sich um eine wahre Fläche handelt. Allein im Falle des Prismas kann nicht bezweifelt werden, dass die Erscheinung weder durch Zwillingsbildung noch durch Aetzung erklärt werden kann.

Die zum steileren Habitus gehörigen Krystalle bestehen vornehmlich aus Combinationen von $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{11\bar{1}\}$ und $\{100\}$. Die Form $\{100\}$ erscheint hier sehr schmal und stumpft die Kanten von $\{11\bar{1}\}$ ab. Mehrere dieser

1) Zeitschr. f. Kryst. **17**, 172.

Krystalle besitzen eine obere Basis, die Spitzen der meisten sind jedoch durch {110} abgerundet, wie die des flacheren Typus durch {211}. Die obere Hälfte dieser Krystalle wies keine weiteren Formen auf; an der unteren Hälfte fand sich jedoch ungemein häufig die Form $v = \{13\bar{1}\}$ (Fig. 6) und an einem Krystall die kleine Fläche 102).

$$\alpha = \beta = \gamma = 94^0\,8';$$
$$a : b = 1 : 1{,}0942.$$

	Gemessen:	Berechnet:	Beobachtet:	Groth und Rammelsberg.
$r : r = (100) : (0\bar{1}0)$	$=$*85° 34′	—	85° 42′	R.
$e : r = (111) : (100)$	51 39	51 39	51 17	R.
$e : d = (111) : (110)$	32 18	32 18	32 16	R.
$e : e = (111) : (11\bar{1})$	68 25	68 25	68 29	R.
$r : e = (100) : (11\bar{1})$	53 41	53 39	53 38	R.
$r : h = (100) : (211)$	34 14	34 7	—	
$r : z = (100) : (\bar{8}01)$	7 5	7 0	—	
$r : s = (100) : (\bar{2}01)$	25 30	25 38	26	G.
$r : t = (100) : (\bar{8}3\bar{1})$	21 54	21 48	—	
$e : e_2 = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	107 18	107 17	107 16	R.
$e : r_1 = (11\bar{1}) : (001)$	120 7	120 4	—	
$e : t = (11\bar{1}) : (\bar{8}3\bar{1})$	37 8	37 43	—	
$v : s = (13\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	29 32	29 19	—	
$v : \varrho = (13\bar{1}) : (0\bar{1}0)$	24 15	24 20	—	
$t : r = (\bar{8}3\bar{1}) : (0\bar{1}0)$	64 39	64 46	—	
$g : e_1 = (10\bar{2}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	73 15	73 20	—	
$g : \varrho = (10\bar{2}) : (00\bar{1})$	27 37	27 25	—	
$g : s = (10\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{1})$	39 25	38 55	—	

Die Krystalle besitzen anscheinend keine Spaltbarkeit. Ihr Brechungsexponent ist hoch, die Doppelbrechung ziemlich schwach. Sie sind optisch positiv. Den Betrag der Drehung der Polarisationsebene bestimmte Prof. Groth für 1 mm und für die Linie

	C	*D*	*E*	*F*	*G*
zu	19,4°	23,3°	28,5°	34,2°	47,1°.

Zwillingsbildung ist ziemlich häufig nach $\{111\}^1$.

Aetzung. Die Krystalle lösen sich langsam in kaltem Wasser, und [illegible] ein paar Minuten eingetaucht und dann sorgfältig ge-

1 Pogg. Ann. 158 223.

trocknet wurden, zeigten ganz schöne Aetzfiguren. Eine verdünnte Lösung wurde gleichfalls mit befriedigendem Erfolge angewandt.

Am leichtesten wurden die Flächen der Basis durch das Aetzmittel angegriffen. Dieselben waren mit kleinen pyramidalen Vertiefungen, die der Form nach dem Hauptkrystalle ähnelten, übersät. In Bezug auf letzteren nahmen sie eine verschiedene Lage ein. An den meisten Krystallen befanden sie sich in der ersten Stellung, d. h. die Kanten ihrer Basis verliefen genau parallel den Kanten der Krystallbasis. An anderen bildeten die Kanten der Basis einen Winkel von 30° mit den Kanten des Krystalles, wiesen also zweite Stellung auf; an anderen wiederum betrug der Winkel zwischen den Kanten der Figurenbasis und der des Krystalles nur 5°, was dritte Stellung andeutete.

Nächst der Basis wurden die Flächen von {100} am leichtesten angegriffen und ergaben gute Aetzfiguren s. Fig. 6. Wie nach der hemimorphen Natur dieser Krystalle nicht anders erwartet werden konnte, waren die Aetzfiguren auf den Flächen dieser Form verschieden von denjenigen, die in die Flächen der entsprechenden Form an der unteren Hälfte eingetieft waren.

Die Figuren an den oberen Flächen hatten die Gestalt triangulärer Hügel; sie waren mehr oder weniger verlängert parallel den Kanten zwischen der positiven und negativen Pyramide {100} bez. {11$\bar{1}$}. Die Spitzen waren sämmtlich nach unten gerichtet. Wurden die Krystallflächen tief ausgeätzt, so entstanden prächtige, scharf begrenzte, pyramidale Formen, die sowohl in Bezug auf Lage als äussere Umrisse dem Hauptkrystalle ganz analog waren. Dieselben bildeten trigonale Pyramiden mit einer abgestumpften Kante, die der Abstumpfung der Kanten von {11$\bar{1}$} durch {100} entsprach. Die Figuren auf den Flächen der unteren primären Pyramide ϱ waren lang und beinahe rechteckig; das eine Ende zeigte eine kaum merkliche Zuspitzung. Ihre Längsrichtung verlief parallel der Kante der Krystallbasis. Die unteren Flächen waren bei weitem nicht so schön ausgeätzt; die meisten Figuren zeigten eine undeutliche Umgrenzung.

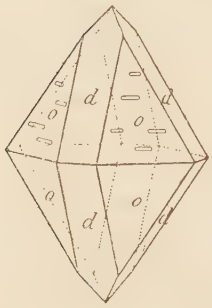
Die Flächen von {11$\bar{1}$} und {$\bar{1}\bar{1}$1} ergaben ebenfalls hübsche Aetzzeichnungen. An den oberen Flächen e hatten die Figuren die Gestalt trigonaler Pyramiden, deren Spitzen durch eine kleine, dreieckige Ebene abgestumpft waren. Fand bloss eine geringe Aetzwirkung statt, so waren nur die Umrisse dieser kleinen Ebenen sichtbar, die daher als Formen erschienen, deren Spitzen abwärts gerichtet waren. Die Flächen ε an der unteren Hälfte der Krystalle lieferten rhombische Formen, die in der Regel etwas länglich parallel der nebenliegenden Kante der Krystallbasis waren. Zum besseren Verständnisse dieser Aetzfiguren vergleiche man Fig. 5.

Natriumperjodat, $NaJO_4$.

Ditetragonal bipyramidal.

Lässt man eine Lösung, in der sich dieses Salz befindet, bei einer Temperatur von über 30° C. krystallisiren, so erhält man gute Krystalle von ganz beträchtlicher Grösse. Dieselben sind farblose, durchsichtige, doppelendige Pyramiden, die aus der Combination einer Bipyramide erster Art $o = \{111\}$ und einer solchen der zweiten Art $d = \{101\}$ bestehen, wobei bald die die eine, bald die andere Form vorherrscht. Zu dem wasserfreien Ammoniumperjodat stehen sie in isomorphen Beziehungen. Die an diesen Krystallen angestellten Messungen stimmen mit denjenigen von Rammelsberg[1]) überein.

Fig. 7.



$$a : c = 1 : 1{,}5900.$$

	Gemessen:	Berechnet:
$o : d = (111) : (101)$	40° 15′	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	132 2	132 4
$d : d = (101) : (\bar{1}01)$	115 30	150 40

Spaltbarkeit nach (001). Optisch positiv. Die Aetzfiguren wurden ohne Schwierigkeit nach einer wenige Minuten währenden Eintauchung in kaltes Wasser, besonders auf den Flächen der Form der ersten Art, erzielt. Die Figuren wiesen an sämmtlichen Flächen die gleiche Form auf und waren oben und unten, rechts und links vollkommen symmetrisch (vergl. Fig. 7).

Ammoniumperjodat, NH_4JO_4.

Ditetragonal bipyramidal.

Die Krystalle dieses Salzes erhält man in derselben Weise, wie die vorigen, sowie auch aus einer Lösung, die eine kleine Menge freien Ammoniaks enthält. Sie sind gleichfalls farblos und durchsichtig und zeigen eine Combination der Bipyramide erster Art {111} mit einer solchen zweiter Art {101}. Die Winkel und das Axenverhältniss weichen um geringfügige Beträge von den Messungen Rammelsberg's[2]) ab, stimmen aber genauer mit denjenigen Groth's überein. Die Krystalle sind mit denen des vorigen Salzes isomorph.

$$a : c = 1 : 1{,}5228.$$

1) Pogg. Ann. **134**, 373.
2) Pogg. Ann. **134**, 379.

	Gemessen:	Rammelsberg:	Groth:	Berechnet:
$d : d = (101) : (\bar{1}01)$	113°25′	113°54′	113°20′	—
$o : o_2 = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	130 10	130 30	130 14	130°10′
$o : d = (111) : (101)$	39 52	40	—	39 53
$o : o_3 = (111) : (1\bar{1}1)$	79 45	80	79 48	79 46

Die Spaltbarkeit ist unvollkommen parallel (001). Optisch positiv.

Als ein gutes Aetzmittel erwies sich verdünnter Alkohol. Die Aetzfiguren waren eine genaue Nachbildung der in Fig. 7 dargestellten Aetzfiguren der Krystalle von Natriumperjodat und stellten somit den holoëdrischen Charakter der Krystalle fest. Auf den Flächen von {101} wurde nur eine trübe, gefleckte Oberfläche erzeugt.

Ammoniumperjodat, $(NH_4)_4J_2O_9 + 3H_2O$.

Trigonal rhomboëdrisch.

Wird eine Lösung von Ammoniumperjodat mit einem ansehnlichen Ueberschusse von Ammoniak versetzt, so bilden sich Krystalle von der obigen Zusammensetzung; ist der Ammoniaküberschuss nicht zu beträchtlich, so findet oft gleichzeitig die Bildung wasserfreier Krystalle statt. Die wasserhaltigen Krystalle sind farblos und durchsichtig, werden aber nach kurzer Zeit in Folge des Wasserverlustes in trockener Luft weiss und getrübt. Ihr Habitus wird einigermassen durch die vorhandene Ammoniakmenge beeinflusst. Die gewöhnliche Combination bestand aus einem positiven Rhomboëder {100} mit der Basis {111}, wobei bald die eine, bald die andere Form vorherrscht.

Eine Lösung, die einen grossen Ueberschuss an Ammoniak enthielt, war mehrere Monate hindurch unter der Einwirkung einer fast beständigen Temperatur von 10° C. stehen gelassen worden. Die ersten Krystalle, die sich ausschieden, wiesen die gewöhnliche Combination der Basis *c* {111}

Fig. 8.

Fig. 9.

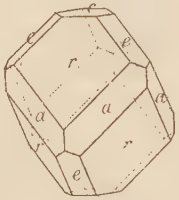
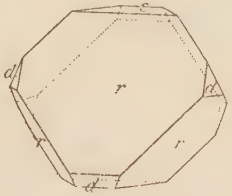


Fig. 10.

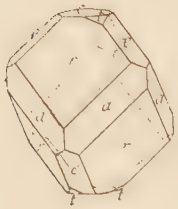


mit dem Rhomboëder *r* {100} auf; der Habitus war tafelartig parallel einer Fläche von {100} (Fig. 8), wenngleich die beiden breiten Flächen selten ganz genau parallel waren. Im weiteren Verlaufe der Krystallisation entstanden mehrere andere Combinationen; darunter war eine gewöhnliche,

die aus den beiden obengenannten Formen bestand, wobei aber die sämmtlichen Mittelkanten des Rhomboëders durch das hexagonale Prisma zweiter Art $a\,\{10\bar{1}\}$ und die Polkanten durch das negative Rhomboëder erster Art $e\,\{110\}$ abgestumpft waren (Fig. 9). Eine andere Combination zeigte $\{100\}$ und $\{111\}$ mit dem steileren negativen Rhomboëder erster Art $d\,\{11\bar{1}\}$ (Fig. 10). Eine Anzahl Krystalle hatte eine zwischen $\{110\}$ und $\{100\}$, aber nicht in derselben Zone liegende Form, die so stark gerundet, gerieft und matt war, dass eine Bestimmung sich als unmöglich erwies.

In dem Maasse, wie die Menge des Ammoniaks infolge der Verdunstung abnahm, änderte sich der Habitus der Krystalle. Die Fläche der Basis nahm allmählich an Grösse zu, während die Rhomboëderflächen schmäler wurden, bis schliesslich der Habitus des Krystalle tafelartig nach der Basis war. Dabei erfuhren einige Formen auch eine bessere Ausbildung; so zeigten das Prisma $\{10\bar{1}\}$ und das Rhomboëder $\{110\}$ eine vollkommenere Entwickelung und die früher unbestimmte Form liess, obwohl noch etwas gerundet, eine Bestimmung zu. Dieselbe lag in der Zone der Basis und des Prismas und war daher ein Rhomboëder zweiter Art; die Messungen bestimmten dasselbe im Mittel zu $t\,\{321\}$. Zuweilen kommt die Form als rechtes, zuweilen als linkes Rhomboëder vor, aber ersteres überwiegt (Fig. 11). An einem Krystalle traten zwei Rhomboëder der dritten Art auf. Jedes der beiden war nur durch eine einzige Fläche vertreten. Beide kamen in der gleichen Zone $\{100\}$, $\{10\bar{1}\}$ vor, das eine lag aber zwischen den Flächen (100) und $(10\bar{1})$ und hatte die Indices $\{201\}$, während das andere zwischen den Flächen $(10\bar{1})$ und $(00\bar{1})$ lag und die Indices $\{10\bar{3}\}$ besass. Die Flächen waren ein wenig matt, ergaben aber ziemlich gute Messungen.

Fig. 11.



$$\alpha = \beta = \gamma = 101^{\circ}\,22';$$
$$a : c = 1 : 1{,}6118.$$

	Gemessen:	Berechnet:	Beobachtet Rammelsberg:
$c : r = (111) : (100)$	*61° 45′	—	61° 42′
$c : e = (111) : (110)$	43 6	42° 56′	42 28
$c : t = (111) : (321)$	28 10	28 15	—
$r : r = (100) : (010)$	99 28	99 28	99 35
$r : a = (100) : (10\bar{1})$	40 14	40 17	—
$r : e = (100) : (110)$	49 45	49 44	49 50
$r : e' = (100) : (011)$	75 18	75 19	—
$r : d = (100) : (11\bar{1})$	56 40	56 45	—
$r : g = (100) : (20\bar{1})$	24 37	24 30	—
$r : h = (00\bar{1}) : (10\bar{3})$	47 0	47 19	—

Spaltbarkeit ‖ (111).

Optisch positiv, schwache Doppelbrechung.

Aetzung. Vermittelst verdünnten Alkohols und durch eine Erhöhung der Temperatur der Lösung wurden auf der Basis Aetzfiguren erzeugt. Im ersteren Falle entstanden kleine trigonale Vertiefungen, in denen die Kanten der Basis den Kanten der Krystallbasis parallel liefen, woraus hervorging, dass sie relativ die erste Stellung einnahmen. Die zweite Methode lieferte die besten Aetzpyramiden. Die Gestalt war die gleiche wie bei den anderen, die Stellung aber verschieden. Sie waren sämmtlich um einen Winkel von 30° gegen den Krystall gedreht und befanden sich also in zweiter Stellung. Die Aetzpyramiden der oberen bezw. unteren Basis wiesen eine genau entgegengesetzte Lage zu einander auf. Auf den rhomboëdrischen Krystallflächen konnten nur matte Oberflächen erzeugt werden.

Aluminiumperjodat, $[JO_4]_3Al.3H_2O$ [1].

Regulär hexakisoktaëdrisch.

Dieses Salz scheidet sich in der Form kleiner, farbloser, durchsichtiger Oktaëder aus einer salpetersauren Lösung ab. Die meisten Krystalle zeigten in der Mitte eine weisse, undurchsichtige und zersetzte Partie, und auch die durchsichtigen Exemplare erwiesen sich nach wenigen Wochen in der Mitte zersetzt.

Die Krystalle besassen eine anormale Doppelbrechung. Die quadratförmige Fläche, welche parallel dem Hexaëder angeschliffen wurde, zeigte eine Zonarstructur (Fig. 12); vielleicht ist hierauf die anormale Doppelbrechung zurückzuführen. An einem kleinen durchsichtigen Krystalle wurde auf einer Oktaëderfläche das Licht nur theilweise durch gekreuzte Nicols ausgelöscht; ein Theil des Feldes blieb hell. Wenn eine der langen Kanten der Fläche einem Nicol parallel stand, erschien ein dazu senkrecht stehender Streifen verdunkelt, so dass während einer vollständigen Umdrehung eine dreimalige Auslöschung stattfand. Diese wird in Fig. 13 veranschaulicht.

Fig. 12.

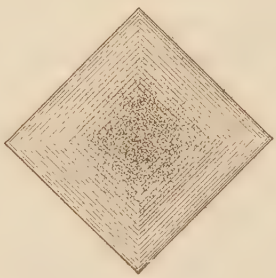
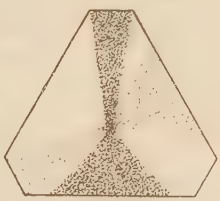


Fig. 13.



1) Dargestellt von Herrn Rubenbauer, welcher durch eine vorläufige Analyse obige Formel fand; genauere Mittheilungen über dieses neue Salz wird derselbe später publiciren.

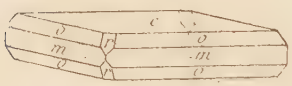
Unter den oktaëdrischen Flächen zeigten mehrere im convergenten Lichte ein Axenbild, das in einigen die Form einer zweiaxigen Hyperbel, in anderen die eines einaxigen Kreuzes hatte. Die Krystalle boten keine Anzeichen der Circularpolarisation.

Jodsaures Natrium, $NaJO_3$.

Rhombisch bipyramidal.

Krystalle von wasserfreiem jodsaurem Natrium wurden durch langsame Verdunstung der Lösung bei einer Temperatur von 100° C., d. i. fast beim Siedepunkte der Lösung, erhalten. Bei niedriger Temperatur scheiden sich immer lang nadelförmige Krystalle des wasserhaltigen Salzes aus.

Fig. 14.



Die wasserfreien Krystalle sind klein, durchsichtig und farblos und gehören dem rhombischen Systeme an. Dem Habitus nach sind sie tafelartig nach der Basis. Die gewöhnliche Combination ist $c\,\{001\}$, $m\,\{110\}$ und $o\,\{111\}$. Die Form $r\,\{101\}$ ist ebenfalls ziemlich häufig, aber nicht immer vorhanden (s. Fig. 14).

$$a : b : c = 0.9046 : 1 : 1.2815.$$

		Gemessen:	Berechnet:
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0)$	*84° 16′	—
$m : o$	$(110) : (111)$	*27 38	—
$c : o$	$(001) : (111)$	62 23	62° 22′
$c : r$	$(001) : (101)$	54 25	54 47

Spaltbarkeit deutlich nach (100).

Doppelbrechung ziemlich stark. Optische Axenebene (001).

Das Salz ist isomorph mit dem Ammoniumsalz (s. folg. S.).

Jodsaures Kalium, KJO_3.

Regulär hexakisoktaëdrisch.

Wie S. 561 erwähnt, haben diese Krystalle bei verschiedenen Graden der Temperatur einen verschiedenen Habitus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich und bei gewöhnlicher Temperatur ist die gemeine Form die eines einfachen Würfels. Marignac[1] fand es einigermassen schwierig, Krystalle dieses Salzes zu erlangen und traf nur ein oder zwei Exemplare, die das Dodekaëder aufwiesen. Es ist anzunehmen, dass er seine Krystallisationen bei gewöhnlicher Temperatur vornahm, da das Dodekaëder bei

1) Annales des Mines 1856 [5], 9, 34.

einer höheren Temperatur nicht so selten gewesen wäre. Mit jodsaurem Rubidium sind die Krystalle isomorph und isodimorph mit jodsaurem Ammonium.

Die Krystallisationen fanden in Wasser oder essigsaurer Kalilösung statt; beide Lösungen ergaben dieselben Formen. Die grössten Krystalle wurden durch sehr langsames Wachsthum bei 10° C. erhalten.

Die Krystalle sind schwer löslich in Wasser; letzteres ist daher ein gutes Aetzmittel. Die auf den Flächen entstehenden Figuren waren einfache Quadrate und Rechtecke.

Jodsaures Ammonium, NH_4JO_3.

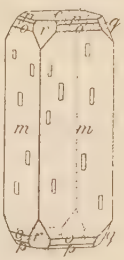
Rhombisch bipyramidal.

Bei niedriger und gewöhnlicher Temperatur bedarf es eines äusserst langsamen Wachsthums zur Erzeugung guter Krystalle dieses Salzes. Unter dem Einflusse solcher Temperaturen scheiden sich dieselben in garbenartigen Bündeln, seltener als einzelne Individuen aus. Die Krystalle sind länglich prismatisch und doppelendig ausgebildet; sie sind durchscheinend und von milchweisser Farbe.

Dieselben sind früher von Marignac[1]) untersucht worden, der den gleichen allgemeinen Habitus aufstellte, jedoch noch einige seltene Formen erwähnt, die hier nicht beobachtet wurden. Da der Prismenwinkel innerhalb weniger Minuten von 90° liegt, verfiel er, ohne eine optische Untersuchung anzustellen, die, wie er erwähnte, der Undurchsichtigkeit der Krystalle halber unmöglich war, dem leicht begreiflichen Irrthum, sie als tetragonal anzusehen. Vor seiner Untersuchung hegte man die Ansicht, dass die Krystalle regulär seien, ein Irrthum, der auf die Thatsache zurückzuführen sein dürfte, dass eine höhere Temperatur vollkommen würfelartige Formen erzeugt.

Bei 10° und 20° C. bestanden die Krystalle hauptsächlich aus einer Combination eines Prismas dritter Art $m\{001\}$ mit dem dritten Pinakoid $c\{001\}$ und einem Prisma zweiter Art $r\{101\}$. Daneben kamen als seltenere Formen vor ein Prisma erster Art $q\{011\}$, zwei Bipyramiden $o\{111\}$ und $p\{112\}$ und ganz vereinzelt das zweite Pinakoid $\{010\}$ (Fig. 15). Die vorherrschende Form ist $\{110\}$, die oft einfach durch $\{001\}$ abgeschlossen wird. Die Flächen von $\{110\}$ waren gewöhnlich uneben, während die Flächen von $\{001\}$ und $\{101\}$ gut spiegelten. Die übrigen Formen waren sämmtlich sehr klein und schmal; $\{100\}$ wurde nur in einem einzigen Falle beobachtet.

Fig. 15.



1) Ann. des Mines 1856 [5], **9**, 34.

Bei 70° C. waren die Krystalle würfelförmig und wiesen eine Combination von {110} und {001} auf, in der beide Formen ungefähr gleiche Breite hatten. Die meisten waren Drillinge mit nahezu rechtwinkliger Durchkreuzung, daher wohl {112} als Zwillingsebene anzusehen ist, weil der Winkel (112):(001) fast genau 45° ist.

$$a : b : c = 0{,}9948 : 1 : 1{,}4335.$$

		Gemessen:	Berechnet:	Marignac beobachtet:
$c : q$	(001):(011)	*55° 6′	—	55° 6′
$m : m$	(110):(1$\bar{1}$0)	*89 42	—	—
$c : p$	(001):(112)	45 26	45°26′	45 30
$c : o$	(001):(111)	64 16	63 49	63 45
$c : r$	(001):(101)	55 10	55 14	—
$m : q$	(110):(011)	54 38	54 40	54 34

Spaltbarkeit unvollkommen nach {100} und {010}. Der Brechungsindex ist sehr hoch und die Doppelbrechung stark. Optisch positiv. Optische Axenebene (001).

Aetzung. Wasser ist ein gutes Aetzmittel, da sich die Krystalle langsam in demselben lösen. Es wurden nur einfache rechteckige Figuren auf den Prismenflächen erzeugt.

Jodsaures Rubidium, $RbJO_3$.

Regulär.

Diese Substanz krystallisirt in Form kleiner, undurchsichtiger, weisser Würfel, die mit jodsaurem Kalium isomorph sind. Bei 70° C. erfuhr der Habitus keine sichtliche Veränderung; die Kanten einiger Krystalle waren jedoch durch das Dodekaëder abgestumpft.

Jodsaures Silber, $AgJO_3$.

Rhombisch bipyramidal.

Krystalle dieses Salzes wurden aus einer ammoniakalischen Lösung gewonnen. Durch ganz langsame Verdunstung kann man ziemlich gute Krystalle erhalten.

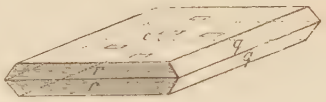
Ihrem allgemeinen Habitus nach bestanden die letzteren aus dünnen, vierseitigen Tafeln, die in der Form von Aggregaten erscheinen; einzelne Krystalle kommen selten vor. Die Krystalle waren farblos, durchsichtig und von diamantartigem Glanze.

Die Krystallisationen wurden bei 10°, 20° und 70° C. vorgenommen. In jedem Falle entstand der gleiche Habitus; die Krystalle, die sich bei

70° ausscheiden, bestanden aber aus dickeren Tafeln und bildeten sich hier und da einzeln.

Bei 10° und 20° C. setzte sich die Combination aus dem vorherrschenden dritten Pinakoid $c\{001\}$, einem Prisma erster Art $q\{011\}$ und einem Prisma zweiter Art $r\{101\}$ zusammen (Fig. 16). Die Flächen von $\{101\}$ waren ohne Ausnahme gerieft und schmal, so dass genaue Messungen nicht vorgenommen werden konnten.

Fig. 16.



Bei 70° C. setzten sich die Krystalle mehr in der Form einzelner Individuen ab, zeigten aber im Uebrigen dieselbe Combination, neu entstanden war ein weiteres schmales Prisma zweiter Art $\{103\}$. Marignac[1]) betrachtete die breiten Flächen als erstes Pinakoid $\{100\}$ und glaubte, ohne eine optische Untersuchung angestellt zu haben, dass die Krystalle monoklin seien. Das Ergebniss einer möglichst genauen Bestimmung des Axenverhältnisses war

$$a : b : c = 0{,}4416 : 1 : 1{,}3072.$$

Für jodsaures Ammonium ist dasselbe wie folgt:

$$a : b : c = 0{,}9948 : 1 : 1{,}4335.$$

Ein Vergleich ergiebt, dass die Länge der a-Axe des jodsauren Silbers ungefähr gleich der halben Länge derjenigen des anderen Salzes ist, während die c-Axen in beiden Körpern ungefähr gleich sind. Es ist daher äusserst wahrscheinlich, dass zwischen diesen Salzen isomorphe Beziehungen vorhanden sind und das Axenverhältniss des Silbersalzes zu schreiben wäre:

$$a : b : c = 0{,}8832 : 1 : 1{,}3072.$$

		Gemessen:	Berechnet:
$c : r$	= (001):(101)	*71°20′	—
$c : q$	(001):(011)	*52 35	—
$c : x$	(001):(103)	44 33	44°37′

Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (001); die optische Axenebene (001).

Aetzung. Da die Krystalle nicht in Wasser, wohl aber in Salpetersäure löslich sind, wurde eine verdünnte Lösung der letzteren angewandt. Durch eine wenige Minuten währende Eintauchung wurden an den breiten Flächen gute Aetzfiguren erzielt. Dieselben waren einfache rechteckige Zeichnungen, deren Seiten genau parallel den Kanten der Basis lagen.

---

1) Ann. des Mines 1856 [5], **9**, 54.

Jodsaurer Kalk, $CaJ_2O_6 + 6H_2O$.

Dimorph.

Nach Marignac und Senarmont scheidet sich dieses Salz aus einer Lösung in Wasser oder Salpetersäure aus in der Form von langen, dünnen, prismatischen, dem rhombischen Systeme angehörigen Krystallen mit dem Axenverhältnisse

$$a : b : c = 0{,}4357 : 1 : 0{,}5231.$$

Es kann eine zweite Modification dieses Salzes krystallisirt erhalten werden, die ebenfalls zum rhombischen Systeme gehört, im Habitus und den Winkeln aber sehr verschieden ist. Diese Modification wird erzeugt, indem man eine geringe Menge chromsauren Calciums zusetzt, bis die Lösung eine schwach goldige Färbung erhält. Die Krystalle, die sich in dieser Lösung bildeten, wiesen, wahrscheinlich infolge einer kleinen Menge eingeschlossener Mutterlauge, einen ganz geringfügigen Betrag an Chrom auf, während eine Analyse obige Formel ergab. Die Veränderung der Form rührte offenbar von der Anwesenheit des chromsauren Salzes her. Auf diese zweite Modification wollen wir hier näher eingehen.

Rhombisch pyramidal.

Der Habitus der Krystalle ist ein kurzes Prisma. Dieselben sind durchsichtig, von einer hellen Weinfarbe wahrscheinlich durch den Chromsäuregehalt hervorgebracht) und scheinbar luftbeständig. Ihr Wasser verlieren sie erst bei 100° C. Sie bilden in der Hauptsache eine Combination eines Prismas dritter Art $m\{110\}$ mit zwei Pyramiden $x\{131\}$ und $o\{111\}$. Die übrigen Formen sind das zweite Pinakoid $b\{010\}$, ein Prisma zweiter Art $r\{101\}$ und die unteren Pyramiden $\omega\{11\bar{1}\}$ und $x\{13\bar{1}\}$ (Fig. 17 und 18). Unter diesen Formen herrscht $\{110\}$ stark vor, darnach kommt $\{131\}$. Der hemimorphe Charakter der Krystalle wird in allen Fällen durch den Gegensatz der rauhen und unebenen Flächen an einem Ende des Prismas zu den glänzenden und vollkommenen Flächen am anderen Ende angedeutet: die Krystalle werden oft an ihrem unebenen Ende fast durch eine einzige rauhe Fläche von $\{131\}$ abgeschlossen (Fig. 18). Die primäre Pyramide $\{111\}$ ist stets an einem Ende des Krystalles vorhanden, die Flächen sind jedoch kleiner als die von $\{131\}$. Das zweite Pinakoid ist in der Regel schmal und

Fig. 17.

Fig. 18.

oft nicht ausgebildet. Die Flächen von {101} sind sehr schmal und werfen das Licht schwach zurück.

$$a : b : c = 0{,}64652 : 1 : 0{,}27682.$$

		Gemessen:	Berechnet:
$b : m$	$= (010):(110)$	*57° 7′	—
$m : o$	$(110):(111)$	*62 59	—
$m : x$	$(110):(131)$	53 34	53° 41′
$b : x$	$(010):(131)$	52 35	52 38
$x : o$	$(131):(111)$	23 8	23 5
$x : o'$	$(131):(\bar{1}11)$	47 11	47 4
$o : o$	$(111):(1\bar{1}1)$	28 30	28 32
$o : o'$	$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	54 3	54 2
$o : m_2$	$(111):(\bar{1}\bar{1}0)$	79 14	79 15
$o : r$	$(111):(101)$	14 2	14 16

Spaltbarkeit unvollkommen nach (110). Optische Axenebene (001). Doppelbrechung stark, positiv.

Aetzung. Wasser wirkt nach einer Eintauchung von ein paar Minuten als ein gutes Aetzmittel auf diese Krystalle. Die prismatischen Flächen setzten der Aetzwirkung keine Schwierigkeit entgegen und die entstandenen Figuren zeigten eine deutliche Begrenzung. Es waren prismatische Vertiefungen mit schiefen Enden parallel den prismatischen Kanten des Krystalles. Das gegen das unentwickeltere Ende der Krystalle gerichtete Ende der Vertiefung war weit schiefer als das entgegengesetzte, wodurch die hemimorphe Form angedeutet wird. Auch an den anliegenden prismatischen Flächen standen die Aetzvertiefungen als Spiegelbilder einander gegenüber und zeigten, dass eine gemeinsame Symmetrieebene vorhanden war. Figur 17 dient zur Veranschaulichung eines geätzten Krystalles.

Jodsaures Natrium-Jodnatrium, $2NaJO_3 + 3NaJ + 20H_2O$.

Dihexagonal bipyramidal.

Durch langsames Wachsthum erhält man leicht gute Krystalle dieses Salzes aus einer Lösung von Jodnatrium und Natronlauge. Eine zu stark beschleunigte Krystallisation ergab ohne Ausnahme hexagonale Tafeln. Die Krystallisationsversuche wurden bei 10° und 20° C. vorgenommen. In beiden Fällen war der allgemeine Habitus der gleiche, doch bildeten sich geringe Unterschiede in den Combinationen aus. Die Krystalle sind durchsichtig und farblos, verlieren aber ihr Wasser sehr schnell und werden durch den Einfluss der trockenen Luft weiss und undurchsichtig. Nachdem sie drei Wochen über Schwefelsäure gestanden waren, hatten sie vierzehn Moleküle Wasser verloren.

Dem Habitus nach bestehen dieselben entweder aus langen, doppelendigen, hexagonalen Prismen oder haben das Aussehen hemimorpher pyramidaler Formen mit einer breiten unteren und einer kleinen oder gar keiner oberen Basis. Der letztere Habitus ist vorherrschend und findet seine Erklärung einfach in der Thatsache, dass die Krystalle während des Wachsthums gewöhnlich mit der Basis aufsitzen und durch die Krystallisationsschale an der Ausbildung der unteren Pyramidenformen gehindert werden. Bringt man sie in schwebende Lage oder kehren sie dem Boden der Schale eine prismatische Fläche zu, so erhalten sie einen doppelten Abschluss.

Diese Krystalle wurden früher bereits durch Marignac[1]) beschrieben, der ihnen, nach dem allgemeinen Aussehen urtheilend, einen Platz unter den rhomboëdrischen Formen anwies. Der Habitus der hier geschilderten Krystalle weist kein Merkmal auf, das diese Ansicht bekräftigen könnte; auch die Aetzfiguren bestätigen dieselbe nicht. Nach dem Aussehen der meisten krystalle müsste man auf einen hexagonal-hemimorphen Charakter schliessen; diese Ansicht wird jedoch durch die Aetzfiguren widerlegt. Verschiedene Formen, die Marignac erwähnt, kamen bei den vom Verf. unternommenen Versuchen nicht vor; andererseits traten aber an den Krystallen mehrere Formen auf, die der genannte Forscher nicht constatirte. Besonders eigenthümlich ist es aber, dass trotz mehrfacher Krystallisation die von Marignac als primäres Rhomboëder aufgestellte Form nicht an einem einzigen der hier beschriebenen Krystalle vorkam. Die Krystalle sind derart leicht in Wasser löslich, dass man sich unschwer das Entstehen einer grossen Anzahl möglicher Formen vorstellen kann, da das Wachsthum derartiger Krystalle äusserst leicht durch geringe Schwankungen in der Temperatur der Lösung beeinflusst wird.

Fig. 19.

Als primäre Pyramide ist hier eine von Marignac erwähnte Form angenommen worden, die an sämmtlichen bei den verschiedenen Krystallisationsversuchen erzeugten Krystallen vorkommt und oft die eine und einzige Schlusspyramide ist, die an dem Krystalle auftritt. Dadurch erleidet das Axenverhältniss eine Veränderung, indem die verticale Axe eine Verlängerung um die Hälfte erfährt.

Bei 10° C. waren drei Combinationen gewöhnlich. Die erste bestand einfach aus dem Prisma erster Art $m\{10\bar{1}0\}$ und der Basis $c\{0001\}$. Die zweite setzte sich aus den Formen $m\{10\bar{1}0\}$, $x\{20\bar{2}1\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $y\{20\bar{2}3\}$, $c\{10\bar{1}2\}$ und einer kleinen Basis zusammen. Die dritte zeigte dieselben

1) Ann. des Mines 1857 [5], **12**. 68.

Formen wie die zweite; doch war der allgemeine Habitus der einer Pyramide; nur das eine Ende der Krystalle war durch pyramidale Flächen begrenzt (Fig. 19). An drei Krystallen herrschte die Form $\{20\bar{2}3\}$ vor, die eine steile Pyramide bildete. Die prismatischen Flächen waren selten eben, in der Regel wellig und horizontal gerieft.

Bei 20° C. waren die Krystalle im Wesentlichen Combinationen von $\{10\bar{1}0\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}1\}$ und $\{0001\}$. An einem Krystalle kam das hexagonale Prisma zweiter Art $\{11\bar{2}0\}$ vor.

$$a : c = 1 : 2{,}1892.$$

	Gemessen:	Berechnet:	Marignac beobachtet:
$c : r = (0001) : (10\bar{1}1)$	= *68°25′	—	68°40′
$c : v = (0001) : (10\bar{1}2)$	51 32	51°34′	52 0
$c : x = (0001) : (20\bar{2}1)$	78 49	78 49	—
$c : y = (0001) : (20\bar{2}3)$	59 19	59 19	59 30
$r : r_1 = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	55 32	55 26	—
$r : r_3 = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$	107 18	107 16	—
$r : x = (10\bar{1}1) : (20\bar{2}1)$	10 22	10 24	—
$y : y = (20\bar{2}3) : (02\bar{2}3)$	51 12	50 56	51 51
$y : x = (20\bar{2}3) : (20\bar{2}1)$	19 29	19 30	—
$x : x_1 = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1)$	58 44	58 44	—

Vollkommene Spaltbarkeit nach (0001). Starke Doppelbrechung, negativ.

Aetzung. Die Löslichkeit dieser Krystalle in Wasser und Alkohol war eine so grosse, dass die Benutzung zu Aetzzwecken sowohl bei dem einen wie bei dem anderen Mittel schwierig war. Ein Tropfen Wasser erzeugte für einen Augenblick auf der Basis schöne hexagonale Pyramiden; die Kanten der Basis dieser Aetzformen liefen parallel den Kanten der Krystallbasis. Die Einwirkung des Wassers auf die prismatischen Flächen war stets eine zu rasche und verursachte die Bildung einer dicht gedrängten Anzahl horizontaler Furchen. Die Aetzfiguren wurden auf diesen Flächen durch eine Erhöhung der Lösungstemperatur erzeugt. Da die Wirkung auf diese Weise weit langsamer war, entstanden ziemlich gute Figuren. Alle Flächen waren gleich geätzt und ergaben somit keine Anzeichen eines hemiëdrischen Charakters. Die Form der Aetzgrübchen war hexagonal, gewöhnlich in horizontaler Richtung länglich ausgezogen. Fig. 19 giebt eine Darstellung dieser Figuren.

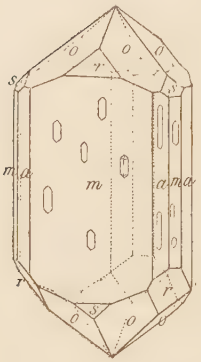
Salpetersaures Rubidium, $RbNO_3$.

Ditrigonal skalenoëdrisch.

Dieses Salz krystallisirt in prächtigen farblosen und durchsichtigen Krystallen. Dem Habitus nach sind die letzteren hexagonale Prismen, oft

mit trigonalem Aussehen in Folge starker Entwickelung von drei Flächen des Prismas erster Art $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ (s. Fig. 20). Die vorkommenden Formen sind: das hexagonale Prisma erster Art $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$; das hexagonale Prisma zweiter Art $a\{10\bar{1}\}$, ein positives Rhomboëder $r\{100\}$, ein negatives Rhomboëder $s\{22\bar{1}\}$ und eine hexagonale Bipyramide $o\{210\}$. Zuweilen kommen auch drei schmale Flächen des negativen Rhomboëders $\{110\}$ vor, welche die Polkanten der Bipyramide abstumpfen. Die am Ende vorherrschende Form ist $\{210\}$.

Fig. 20.



Diese Krystalle sind bereits von Bunsen[1]) gemessen worden, der nach seinem Berichte keine gut messbaren Exemplare besass. Da er die Krystalle als hexagonal-holoëdrisch ansah und die Bipyramide $\{210\}$ als primäre Pyramide benutzte, müssen seine Berechnungen nothwendiger Weise von den hier gegebenen abweichen.

$$a : c = 1 : 1{,}2360\,;$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^0\ 22'.$$

	Gemessen:	Berechnet:	Bunsen beobachtet:
$m : r = (2\bar{1}\bar{1}) : (100)$	*35° 1′	—	—
$a : o = (10\bar{1}) : (210)$	50 51	50°30′	50°40′
$o : o = (210) : (201)$	36 42	36 38	—
$a : r = (10\bar{1}) : (100)$	44 48	44 49	—
$r : o = (100) : (210)$	26 48	26 51	—

Spaltbarkeit unvollkommen nach (111), weniger deutlich nach $(2\bar{1}\bar{1})$. Starke Doppelbrechung, positiv.

Aetzung. Wasser erwies sich diesen Krystallen gegenüber als ein gutes Aetzmittel. Nach einer Eintauchung von einigen Minuten erschienen gut entwickelte Figuren auf den prismatischen Flächen. Die Form der Aetzfiguren auf diesen Flächen entspricht derjenigen des Hauptkrystalls. Die Figuren auf dem Prisma zweiter Art waren mehr verlängert, als diejenigen auf dem Prisma erster Art. Das Aetzmittel brachte auf den Endflächen nur matte und gerundete Oberflächen hervor.

Salpetersaures Aluminium, $AlN_3O_9 + 9H_2O$.

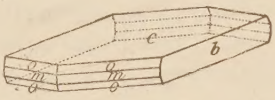
Rhombisch.

Krystalle von salpetersaurem Aluminium wurden aus einer überjodsaures Aluminium enthaltenden Lösung erhalten. Die Krystalle sind sehr

1) Pogg. Ann. **113**, 337.

zerfliesslich, so dass nur approximative Messungen zu erlangen sind. Das Salz krystallisirt in der Form langer, dünner, rhombischer Platten nach der Basis. Die Combination bestand aus den primären Formen $c\{001\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$ und $b\{010\}$. Die Basis herrscht stark vor (Fig. 21).

Fig. 21.



Als approximatives Axenverhältniss ergab sich

$$a : b : c = 0{,}8925 : 1 : 1{,}0202.$$

		Gemessen:	Berechnet:
$m : m_3$	$= (110):(1\bar{1}0)$	83° 30′	—
$b : m$	$= (010):(110)$	48 21	48° 15′
$c : o$	$= (001):(111)$	56 52	—

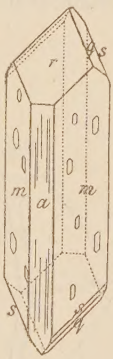
Vollkommene Spaltbarkeit nach (001). Optische Axenebene (010).

Chlorsaures Baryum, $BaCl_2O_6 + H_2O$.

Monoklin prismatisch.

Dieses Salz krystallisirt in ziemlich grossen, farblosen, durchsichtigen, prismatischen Formen, die dem monoklinen Systeme angehören. Am gewöhnlichsten war die Combination eines Prismas dritter Art $m\{110\}$ mit dem ersten Pinakoid $a\{100\}$, einem Pinakoid zweiter Art $r\{101\}$ und einem Prisma erster Art $q\{011\}$. An einem oder zwei Krystallen trat auch ein Prisma vierter Art $s\{\bar{1}21\}$ auf (Fig. 22). Die Basis $\{001\}$ fand sich an keinem einzigen Krystalle, obgleich Rammelsberg[1]) dieselbe angetroffen hat.

Fig. 22.



Unter den Krystallen kamen besonders zwei Typen vor, einer, an dem als Endflächen des Prismas die Form $\{101\}$ weitaus vorherrscht und ein zweiter, an dem diese Fläche klein war und die Flächen von $\{011\}$ vorherrschten.

Rammelsberg berichtet, dass die Basis sehr selten vorkomme und die Flächen derselben schlecht entwickelt seien; trotzdem benutzt er aber den Winkel zwischen der Basis und (100) als den Winkel β. Da die Basis an den hier besprochenen Krystallen fehlte, konnte der Winkel β nicht direct gemessen werden; derselbe wurde daher nach guten Messungen berechnet und differirt um ungefähr einen Grad von dem Winkelwerthe, den Rammelsberg aufgestellt hat.

$$a : b : c = 1{,}1416 : 1 : 1{,}1981;$$
$$\beta = 86° 26′.$$

---

1) Pogg. Ann. **90**, 18.

		Gemessen:	Berechnet:	Rammelsberg beobachtet:
$m : m_3$	$= (110):(1\bar{1}0)$	*97° 27′	—	97° 30′
$a : r$	$= (100):(101)$	*41 51	—	—
$q : q$	$= (011):(0\bar{1}1)$	*100 19	—	—
$m : q$	$= (110):(011)$	52 54	52° 54′	—
$m : q$	$= (\bar{1}10):(011)$	56 39	56 34	—
$q : r$	$= (011):(101)$	62 18	62 51	62 6
$q : s$	$= (011):(\bar{1}21)$	28 17	—	—

Spaltbarkeit unvollkommen nach (110). Starke Doppelbrechung. Für Natriumlicht

$$\alpha = 1{,}5622, \quad \beta = 1{,}577, \quad \gamma = 1{,}635.$$

$$2V_{Na} = 55° 30'.$$

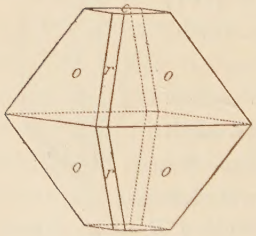
Optische Axenebene (010).

Aetzung. Verdünnter Alkohol erzeugte die besten Aetzfiguren auf den prismatischen Flächen, denen die Figuren in Form und Lage entsprachen. Auf (100) waren sie lang leistenförmig; an den beiden anliegenden prismatischen Flächen erschienen sie als gegenseitige Spiegelbilder und zeigten, dass eine gemeinsame Symmetrieebene zwischen ihnen lag. Da die Aetzfiguren sich ferner symmetrisch zu einer Symmetrieaxe verhielten, sind sie der holoëdrischen Klasse zuzutheilen. In Fig. 22 ist eine Darstellung dieser Aetzfiguren gegeben.

Baryumpermanganat, $BaMn_2O_8$.

Rhombisch bipyramidal.

Fig. 23.



Die Krystalle sind klein und fast undurchsichtig und besitzen eine tief violettblaue Farbe. Ihr Habitus ist einfach: rhombische Bipyramiden mit Basis (Fig. 23). Die vorkommenden Formen sind $c\{001\}$, $o\{111\}$ und $r\{101\}$, wobei $\{111\}$ vorherrscht.

$$a : b : c = 0{,}6214 : 1 : 1{,}2365.$$

		Gemessen:	Berechnet:
$c : o$	$= (001):(111)$	66° 53′	—
$o : o$	$= (111):(1\bar{1}1)$	58 5	—
$o : o_1$	$= (111):(\bar{1}11)$	102 45	102° 44′

Spaltbarkeit vollkommen nach (001).

Fassen wir die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so ist sowohl für die Jodate als für die Perjodate von Natrium und Ammonium gezeigt worden, dass dieselben isomorphe Mischungen bilden, während sonst eine isomorphe Vertretung von Natrium durch Ammonium in der Regel nicht beobachtet wird. Damit steht jedenfalls die Thatsache im Zusammenhange, dass auch die Axenverhältnisse eine grössere Differenz zeigen, als sonst bei isomorphen Körpern. Ferner hat man bisher Silbersalze mit den Natriumsalzen isomorph gefunden; da aber letztere in dieser Gruppe mit den Ammoniumsalzen isomorph sind, so ist das Gleiche auch für Silber anzunehmen. Die Aehnlichkeit endlich, welche das krystallographische Axenverhältniss des jodsauren Silbers (S. 565) mit dem salpetersauren Silber zeigt, erwies sich ebenfalls als auf Isomorphie beruhend, da die beiden Salze in der That Mischkrystalle bilden, so dass hierdurch zum ersten Male die Möglichkeit der isomorphen Vertretung von Jodsäure und Salpetersäure nachgewiesen werden konnte.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.